

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (12)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **63238043 A**(43) Date of publication of application: **04.10.88**

(51) Int. Cl.

C07C 69/96**B01J 31/08****C07C 67/03**(21) Application number: **62070385**(22) Date of filing: **26.03.87**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **TOJO MASAHIRO
FUKUOKA SHINSUKE****(54) PRODUCTION OF DIALKYL CARBONATE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To advantageously obtain the titled compound in high selectivity, by using a solid strong basic anion exchanger having quaternary ammonium groups as exchange groups as a catalyst in reacting a cyclic carbonate with an alcohol in the presence of the catalyst.

CONSTITUTION: A cyclic carbonate is reacted with an alcohol in the presence of a solid strong basic anion exchanger having quaternary ammonium groups as

exchange groups, preferably the above-mentioned anion exchanger having one or more anions selected from Cl^- , Br^- , HCO_3^- and CO_3^{2-} at normally 30W300°C, preferably 50W260°C (preferably within the temperature range below the inherent useful temperature of the catalyst used) to advantageously obtain the aimed dialkyl carbonate in high selectivity using the afore-mentioned catalyst, having high activity, capable of sustaining the activity for a long period and readily separable from the reaction solution.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-238043

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月4日

C 07 C 69/96

Z-6917-4H

B 01 J 31/08

Z-7158-4G

C 07 C 67/03

6917-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ジアルキルカーボネートの製造方法

⑰ 特 願 昭62-70385

⑱ 出 願 昭62(1987)3月26日

⑲ 発 明 者 東 條 正 弘

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑳ 発 明 者 福 岡 伸 典

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 清 水 猛

明 細 書

1 発明の名称

ジアルキルカーボネートの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体の存在下に、環状カーボネートとアルコールを反応させることを特徴とするジアルキルカーボネートの製造方法。

(2) アニオンが Cl^- 、 Br^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の中から選ばれた少なくとも1種のアニオンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジアルキルカーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは、環状カーボネートとアルコールを反応させることによるジアルキルカーボネートの製造方法に関する。

(従来の技術)

触媒の存在下に環状カーボネートとアルコール

を反応させることによるジアルキルカーボネートの製造方法に関しては、種々の提案がなされている。例えば、触媒として3級脂肪族アミンを用いる方法(特公昭59-28542)、アルカリ金属またはアルカリ金属化合物を使用する方法(米国特許第3642858号)、タリウム化合物を使用する方法(特公昭60-27658)、鉛アルコキシド類を使用する方法(特公昭56-40708)、ルイス酸と含塩素有機塩基からなる複合触媒を使用する方法(特公昭60-22698)、4級ホスホニウム塩を使用する方法(特開昭56-10144)等が公知である。

(発明が解決しようとする問題点)

環状カーボネートとアルコールの反応によるジアルキルカーボネートの製造法において使用される触媒としては、従来、均一系触媒が主に使用されてきた。しかしながら、均一系触媒を使用する場合には、反応混合物と触媒の分離を行なうことが困難である。一方、生成物であるジアルキルカーボネートを製品

として得るためには、通常、分離操作として蒸留が必要である。したがって、均一系触媒を使用する場合には、触媒が残留したままで反応混合物を加熱・蒸留することになる。その結果、副生成物であるグリコールの脱水縮合等が起こり、選択率が低下する。

これを防ぐために、使用する触媒量を減少させる方法(特公昭61-45616)があるが、反応速度が低下してしまい、さらに、触媒として固体触媒を用いることにより、分離操作時の副反応を実質的になくすることもできる。そのような可能性のある触媒としては、シリケート系固体酸触媒(特公昭61-5467)や、第3級脂肪族アミン基を含有する弱塩基性交換樹脂(特公昭59-28542)が知られているが、触媒活性が充分でなく、反応速度が低い。

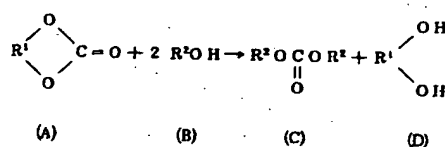
(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、環状カーボネートとアルコールを反応させることによるジアルキルカーボネートの製

造における触媒を鋭意検討した結果、反応液との分離が容易であり、かつ高活性で活性が長時間持続する新しい触媒を見出し、本発明に到つた。

すなわち、本発明は、第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体の存在下に、環状カーボネートとアルコールを反応させることを特徴とするジアルキルカーボネートの製造方法を提供するものである。

本発明においては、下式に示すように、環状カーボネート(A)に2分子のアルコール(B)を反応させることにより、ジアルキルカーボネート(C)とグリコール(D)を得る周知の反応をそのまま適用すればよい。



上記式中、 R^1 は2価の基 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は2~6の整数)、炭素数1~8のアルキル基やアリール基

で置換されていてもよく、また、 R^2 は炭素数1~12の飽和あるいは不飽和炭化水素基等である。

本発明で用いている固体触媒は、従来の固体酸触媒と比較して活性が高い。例えば、特公昭59-28542号公報に記載されている、第3級脂肪族アミンを含有する塩基樹脂と比較して活性が高い。その理由は明らかではないが、本発明で用いる第4級アンモニウム基を含有する固体触媒が、第3級アミンに比べて高い塩基性を持つためと推測される。

また、上記の第3級脂肪族アミンを含有する塩基樹脂の場合と比較して、長時間にわたり使用した場合の活性劣化が少ないことも、本発明の固体触媒の特徴である。この理由も未だ明らかにされていない。しかしながら、通常使用される環状カーボネートは、対応するエポキシドへの二酸化炭素の付加により合成されており、酸性不純物として微量の二酸化炭素を含んでいる。したがって、第4級アンモニウム基に対する酸アニオン交換速度が第3級脂肪族アミンに対する酸の吸着に比べて

小さいために、活性劣化の速度が小さいものと考えられる。

本発明の触媒は固体触媒であるために、反応液と触媒の分離がきわめて容易である。すなわち、反応を回分式の反応器を用いて行なう場合には、反応液を伊過あるいはデカンテーションすることにより触媒との分離が可能である。また、管型流通反応器を用いる場合には、本発明の固体触媒を反応器に充填して固定床とすることにより、反応液のみを取り出すことができる。

固体触媒を用いることにより反応液と触媒の分離を容易にすることの効果には、次のようなことが挙げられる。すなわち、均一系触媒を用いる場合には、触媒を含有した反応液を蒸留することにより生成物を得るが、この操作により反応副生成物であるグリコールが脱水縮合を起こす。反応液と触媒を予め分離すれば、このような望ましくない反応による選択率の低下を避けることができる。

本発明で使用される環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカー

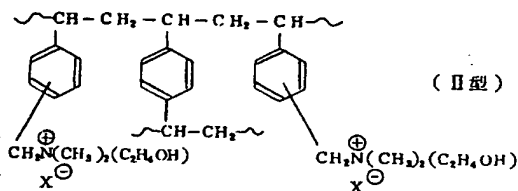
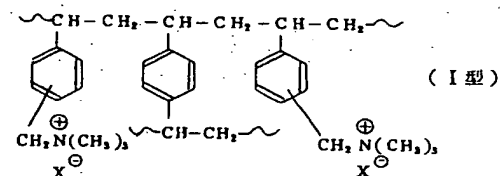
ボネート等のアルキレンカーボネートや、1,3-ジオキサシクロヘキサ-2-オン、1,3-ジオキサシクロヘプター-2-オンなどが好ましく用いられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが入手の容易さなどの点から特に好ましく使用される。

また、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、1-メチルエタノール、アリルアルコール、ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、3-ブテン-1-オール、シクロヘキサノール等の炭素数1~12のアルコールなどが好ましく使用される。

本発明において触媒として使用される、第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体はどのようなものであつてもよく、例えば、第4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂、第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体、第4級アンモニウム基を交

換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体などが挙げられる。

第4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂としては、例えば、スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂などが好ましく用いられる。スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体を母体として、交換基に第4級アンモニウム(I型あるいはII型)を有する強塩基性アニオン交換樹脂であり、例えば、次式で模式的に示される。



上記式中、 X^{\ominus} はアニオンを示し、通常、 X^{\ominus} としては、 F^{\ominus} 、 Cl^{\ominus} 、 Br^{\ominus} 、 I^{\ominus} 、 HCO_3^{\ominus} 、 CO_3^{\ominus} 、 $CH_3CO_2^{\ominus}$ 、 HCO_2^{\ominus} 、 IO_3^{\ominus} 、 BrO_3^{\ominus} 、 ClO_3^{\ominus} の中から選ばれ少なくとも1種のアニオンが使用され、好ましくは Cl^{\ominus} 、 Br^{\ominus} 、 HCO_3^{\ominus} 、 CO_3^{\ominus} の中から選ばれた少なくとも1種のアニオンが使用される。また、樹脂母体の構造としては、ゲル型、マクロレタイキュラー型(MR型)いずれも使用できるが、耐有機溶媒性が高い点からMR型が特に好ましい。

第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体としては、例えば、セルロースの-OH基の一部または全部をトリアルキルアミノエチル化して得られる、 $-OCH_2CH_2N^+(R)_3X^{\ominus}$ なる交換基を有するセルロースが挙げられる。ただし、Rはアルキル基を示し、通常、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが用いられ、好ましくはメチル、エチルが使用される。また、 X^{\ominus} は前述のとおりである。

本発明において使用できる、第4級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩

基性アニオン交換体とは、無機質担体の表面水酸基-OHの一部または全部を修飾することにより、4級アンモニウム基 $-O(CH_2)_nN^+(R)_3X^{\ominus}$ を導入したものを意味する。ただし、R、 X^{\ominus} は前述のとおりである。nは通常1~6の整数であり、好ましくはn=2である。無機質担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ゼオライトなどを使用することができ、好ましくはシリカ、アルミナ、シリカアルミナが用いられ、特に好ましくはシリカが使用される。無機質担体の表面水酸基の修飾方法としては、任意の方法を用いることができる。例えば、無機質担体とアミノアルコール $HO(CH_2)_nNR_2$ を塩基触媒存在下に脱水反応を進行させることによりアミノアルコキシ化した後に、ハロゲン化アルキル RX' (X' はハロゲンを示し、通常は Cl 、 Br 、 I などが使用される)と反応させて $-O(CH_2)_nN^+(R)_3X'^{\ominus}$ 基とする。さらに、アニオン交換を行なうことにより、所望のアニオン X^{\ominus} を有する4級アンモニウム基 $-O(CH_2)_nN^+(R)_3X^{\ominus}$ とする。また、n=2の場合には、無機質担体を

N,N-ジアルキルアジリジンで処理することにより、N,N-ジアルキルアミノエトキシ化して $-OCH_2CH_2NR_2$ 基とした後に、上述の方法により $-OCH_2CH_2NR_2X^{\oplus}$ 基とされる。

第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体は、市販のものを使用することもできる。その場合には、前処理として予め所望のアニオン種でイオン交換を行なった後に、触媒として使用することもできる。

第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体は、水分を含有している状態でも使用することができる。しかし、反応系に水が混在すると、原料のエチレンカーボネートや生成物のジメチルカーボネートが加水分解されるため、通常は予め乾燥した後、触媒として使用することが好ましい。乾燥の方法としては、例えば、減圧下に耐温度以下で加熱することにより脱水する方法や、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等の、水と最低共沸混合物を形成する共沸溶媒を用いて、耐温度以下の温度で共沸させ

ることにより水を除去する方法などが用いられる。

上述の強塩基性アニオン交換体の使用形態は、通常、微粉状あるいは平均粒径 $0.2 \sim 10 \mu m$ の球形または円柱形の粒子として用いられる。

反応の様式としては、流動床式、固定床式、あるいは攪拌式等、一般に用いられる方法を使用することができる。また、流通式、回分式いずれの方法であつてもよく、反応液と触媒の分離は容易に実施することが可能である。

本発明を実施するに当り、反応温度は、通常 $50 \sim 300^\circ C$ 、好ましくは $50 \sim 260^\circ C$ である。ただし、使用する触媒が固有の耐温度をもつ場合には、それ以下の温度範囲で行なうことが好ましい。

反応時間は原料である環状カーボネートおよびアルコールの種類および組成比や、反応温度によつても変り得るが、例えば、流通反応を行なう場合の全供給液に対する液時空間速度 (LHSV) で表現して、通常 $0.05 \sim 40 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.1 \sim 20 \text{ hr}^{-1}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ が使用される。また、回分

式反応の場合には、通常 $0.05 \sim 60$ 時間、好ましくは $0.1 \sim 40$ 時間、さらに好ましくは $0.2 \sim 20$ 時間が使用される。

原料である環状カーボネートとアルコールの量比は、広い範囲で用いることができる。しかしながら、環状カーボネートに対するアルコールのモル比が大きすぎる場合には、回収するアルコール量が過大となり現実的でない。また、モル比が小さすぎる場合には、環状カーボネートの転化率が低くなるため回収量が増大して、やはり現実的ではない。したがって、原料である環状カーボネートに対するアルコールのモル比は、通常 $0.05 \sim 100$ が用いられ、好ましくは $0.1 \sim 40$ 、さらには好ましくは $0.2 \sim 20$ が使用される。

(発明の効果)

本発明の方法により、環状カーボネートとアルコールを原料として、ジアルキルカーボネートを高い選択率で得ることができ、高活性が長時間持続する。また、反応液と触媒の分離も容易である。

(実施例)

以下に実施例を示し、本発明を具体的に述べる。

実施例1

(触媒の前処理)

ダウエックスMSA-1〔ダウ・ケミカル社製ステレン系強塩基性アニオン交換樹脂(I型)、アニオン種 Cl^{\ominus} 〕の前処理を、以下に述べる方法により行ない、アニオン種を Cl^{\ominus} とした。

1) 500 ml のダウエックスMSA-1を4% NaOH水溶液 500 ml 中で1時間攪拌した後、伊過し、 3000 ml の水で洗浄した。

2) さらに、10% HCl水溶液 500 ml 中で1時間攪拌した後、伊過し、 3000 ml の水で水洗した。

3) 1)をくり返した後、2)を2回くり返した。

4) 上記1)～3)の処理を行なった樹脂をエチルベンゼン 500 ml と共に加熱 ($120^\circ C$) し、エチルベンゼンおよび水を共沸組成で留去することにより、残留する水分を除去し、触媒Aを得た。過剰のエチルベンゼンをデカンテーションで除い

た後、触媒を乾燥メタノール中で保存した。

(反応)

上記で得た触媒Aを、管型反応器(外径12.7mm、内容量37ml)に充填し、メタノールを室温で送入した。送出されるメタノール中のエチルベンゼンが、ガスクロマトグラフィーによる分析によりほとんど検出されなくなる(メタノール中のエチルベンゼン濃度で0.01重量%以下)までメタノールを送液した。[エチレンカーボネート(エチレンオキサイドと二酸化炭素から合成したもの、ECと略す)]とメタノールの混合溶液(MeOH/ECモル比=5)を流量110ml/hr(LHSV=3hr⁻¹)で送液を開始し、反応系の圧力を7kg/cm²(ゲージ圧)に保つた状態で反応器を100℃に加熱した。反応系が定常になった時点で送出反応液の分析を行なった結果、エチレンカーボネートの転化率は48%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。また、反応液中にはC⁻およびその他のアニオン、カチオン種

は存在していなかつた。そのまま流通反応を継続し、反応が定常になった時点から120時間後の送出反応液の分析を行なった結果、エチレンカーボネートの転化率は49%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

比較例1

アンバーリストA-21[ローム・アンド・ハース社製、第3級脂肪族アミン型(遊離塩基形)]を減圧下60℃に加熱して水分の除去を行なった。この触媒を用いた他は、実施例1と同一の方法で反応を行なった。エチレンカーボネートの転化率は32%、ジメチルカーボネートの選択率は98%、エチレングリコールの選択率は98%であつた。そのまま流通反応を継続し、反応が定常状態になった時点から118時間後の送出反応液の分析を行なった結果、エチレンカーボネートの転化率は18%、ジメチルカーボネートの選択率は92%、エチレングリコールの選択率は85%であつた。

実施例2

反応温度を120℃とし、LHSV=2hr⁻¹で反応を行なった他は、実施例1と同一の方法により行なった。エチレンカーボネート転化率は58%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例3

ダウエックスMSA-1を減圧下(20 torr)に加熱することにより水分を除去し、触媒Bを得た。この触媒Bを用いた他は、実施例1と同一の方法により反応を行なった。エチレンカーボネートの転化率は44%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例4

(触媒の前処理)

1) 500mlのダウエックスMSA-1を4%炭酸水素ナトリウム水溶液500ml中で1時間攪拌した後、戸過し、3000mlの水で洗浄した。

2) 1)を2回さらにくり返した。

3) 上記の樹脂をトルエン500mlと共に加熱(120℃)し、トルエンおよび水を共沸組成で留去することにより、残留する水分を除去し、アニオンとしてHCO₃⁻基を有する触媒Cを得た。

(反応)

触媒Cを用いた他は、実施例1と同一の方法で反応を行なった。エチレンカーボネートの転化率は50%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例5

(触媒の前処理)

炭酸水素ナトリウムの代りに炭酸ナトリウムを使用した他は、実施例4と同一の方法により、アニオンとしてCO₃⁻基を有する触媒Dを得た。

(反応)

触媒Dを用いた他は、実施例1と同一の方法により反応を行なった。エチレンカーボネート転化率は52%、ジメチルカーボネートおよびエチレ

ングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例6

触媒としてアニオン種を Cl^- としたトリエチルアミノエチルセルロース(セルバ社製)を用いた他は、実施例1と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーボネート転化率は41%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例7

親水性シリカゲル(4級アミノエチル型、東洋曹達社製TSK-GELQAE-2SW、アニオン種は Cl^-)を触媒として使用した他は、実施例1と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーボネートの転化率は43%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例8

容量300mlのオートクレープへエチレンカーボネート0.50モルとメタノール2.0モルおよび

ープを冷却し反応液を分析したところ、ナトリウムメトキシドは反応液に均一に溶解していた。この反応液を常圧および減圧下に蒸留することにより、留出液と蒸留残液を得た。留出液にはエチレンカーボネート0.260モル、ジメチルカーボネート0.216モル、エチレングリコール0.168モルが含まれていた。また、蒸留残液中には、エチレンカーボネート0.015モルと高沸点副生成物が含まれていた。この結果は、エチレンカーボネート転化率が45%、ジメチルカーボネートの選択率が97%、エチレングリコールの選択率が75%であることを示す。

実施例9

エチレンカーボネートの代わりにプロピレンカーボネートを使用した他は、実施例1と同一の方法で反応を行なつた。プロピレンカーボネートの転化率は51%、ジメチルカーボネートおよびプロピレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

触媒A(80~100メッシュに粉碎したもの)1.0gを加え、系内を N_2 置換後、攪拌・加熱を開始し、反応温度を100℃とした。1時間後、オートクレープを冷却した後、反応液を濾過して触媒と分離した。この母液を常圧および減圧下に蒸留することにより、留出液と蒸留残液を得た。留出液にはエチレンカーボネート0.269モル、ジメチルカーボネート0.213モル、エチレングリコール0.215モルが含まれていた。また、蒸留残液中にはエチレンカーボネート0.016モルのみが存在していた。この結果は、エチレンカーボネート転化率が45%、ジメチルカーボネートの選択率が99%、エチレングリコールの選択率が99%であることを示す。

比較例2

容量300mlのオートクレープへエチレンカーボネート0.50モルとメタノール2.0モルおよび触媒としてナトリウムメトキシド0.005モルを加え、系内を N_2 置換後、攪拌・加熱を開始し、反応温度を100℃とした。30分後、オートクレ

実施例10

メタノールの代わりにエタノールを使用した他は、実施例4と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーボネートの転化率は53%、ジエチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例11

メタノールの代わりにアリルアルコールを使用した他は、実施例5と同一の方法で反応を行なつた。エチレンカーボネートの転化率は42%、ジアリルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、99%であつた。

実施例12

10% HCl水溶液の代わりに10% HBr水溶液を用いた他は、実施例1の触媒前処理方法と同一の方法でアニオンとして Br^- を含有する触媒Eを得た。この触媒を用いて、実施例1と同一条件で反応を行なつた。エチレンカーボネート転化率は50%、ジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの選択率は、それぞれ99%、

９９多であつた。

代理人 滝 水



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.